



TITLE:

新規な低配位典型元素化合物の合成とその性質

AUTHOR(S):

笹森, 貴裕

CITATION:

笹森, 貴裕. 新規な低配位典型元素化合物の合成とその性質. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2013, 2012: 1-1

ISSUE DATE:

2013-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/174004>

RIGHT:

新規な低配位典型元素化合物の合成とその性質

Synthesis of Novel Low-coordinated Compounds of Main Group Elements

京都大学化学研究所 物質創製化学研究系有機元素化学研究領域・笹森貴裕

背景と目的

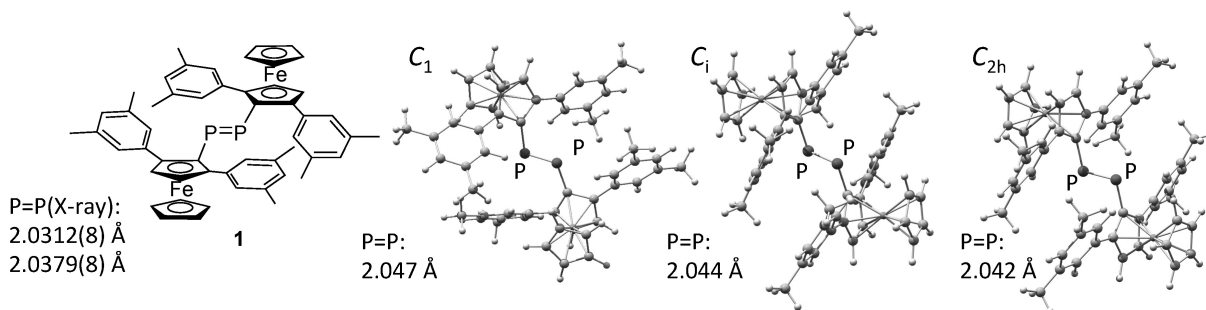
二つの遷移金属 d 電子ユニットを有機 π 電子共役系で架橋した d- π 電子系化合物は、混合原子価モデルとして基礎化学的な観点からのみだけでなく、有機電子材料化学の観点からも興味を持たれている。d 電子ユニットとしては、フェロセンをはじめとする様々な遷移金属元素について研究が行われている一方、有機 π 電子系架橋ユニットとしては、エチレンなど第二周期元素 π 電子系の研究に限られている。これは、高周期元素 π 結合が非常に反応活性で取り扱い困難であるためである。我々は、かさ高いフェロセニルユニットを設計・合成し、反応活性な P=P ユニットを立体保護することで、新規な d- π 電子系である 1,2-ビス（フェロセニル）ジホスフェン **1** の合成に成功した。

検討内容

1,2-ビス（フェロセニル）ジホスフェン **1** の構造最適化[B3PW91/6-31G(d) (C, H), 6-31+G(2d) (P), DZVP (Fe)]をいくつか行い、安定な配座について検討した。また、最も安定な配座であった C_i 対称の構造を用いて TD 計算[TD-B3PW91/6-311G(2d,p) (C, H), 6-311+G(3df) (P), DZPV (Fe)]を行い、電子スペクトルの帰属を行った。計算には Gaussian 09 を用いた。

結果と考察

1,2-ビス（フェロセニル）ジホスフェン **1** について、X 線結晶構造解析結果に基づいた初期構造 (C_1) および、 C_1 対称、 C_{2h} 対称の初期構造を用いてそれぞれ構造最適化、SCF エネルギー比較を行った。その結果、X 線構造で見られた C_1 構造に対し、 C_1 (-1.17 kcal/mol)、 C_{2h} (-1.04 kcal/mol) の方が若干安定であることが分かった。構造最適化により算出された構造パラメータ (P=P 結合長) は、X 線で観測されたものよりも約 0.02 Å 長かったが、おおよそ一致しているものと考えられる。また、最も安定な配座である C_i 対称の構造を用いて行った TDDFT 計算の結果から、**1** の紫外可視吸収スペクトル（ヘキサン）により観測された特徴的な吸収 ($\lambda_{\max} = 546\text{nm}$, $\epsilon 2000$) は、主に Fe の d 電子に由来する軌道から P=P ユニットの π^* 軌道への MLCT 遷移であることが分かった。



参考論文:

T. Sasamori, M. Sakagami, M. Niwa, H. Sakai, Y. Furukawa, N. Tokitoh, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8562.